

DIALOG(R) File 347:JAPIO  
(c) 2006 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01767088

INK JET RECORDING MEDIUM

PUB. NO.: 60-245588 [JP 60245588 A]  
PUBLISHED: December 05, 1985 (19851205)  
INVENTOR(s): MIYAMOTO SHIGEHIKO  
APPLICANT(s): MITSUBISHI PAPER MILLS LTD [000598] (A Japanese Company or  
Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 59-103168 [JP 84103168]  
FILED: May 21, 1984 (19840521)  
INTL CLASS: [4] B41M-005/00; D21H-001/10  
JAPIO CLASS: 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines); 15.3  
(FIBERS -- Paper & Pulp); 45.3 (INFORMATION PROCESSING --  
Input Output Units)  
JAPIO KEYWORD: R042 (CHEMISTRY -- Hydrophilic Plastics); R105 (INFORMATION  
PROCESSING -- Ink Jet Printers); R106 (INFORMATION PROCESSING  
-- Kanji Information Processing); R125 (CHEMISTRY --  
Polycarbonate Resins)  
JOURNAL: Section: M, Section No. 474, Vol. 10, No. 115, Pg. 100, April  
30, 1986 (19860430)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a recording medium having ability suitable for forming multicolor images with high density and high minuteness, by incorporating a porous alumina xerogel into an ink-receiving layer of the recording medium.

CONSTITUTION: A porous alumina xerogel having pores of 40-10,000 angstroms in radius is incorporated in the ink-receiving layer. A porous structure of the alumina xerogel is controlled through the growth of crystal grains formed by neutralization or hydrolysis of an inorganic compound. A general method of obtaining a gel state by growing crystal grains is aging, a heat treatment in water, addition of a growing material or the like. In this case, by controlling the growth of a hydrogel and controlling the contraction of a gel structure of the resultant gel form substance due to the surface tension of water in a drying process, it is possible to obtain a pore radius of 40-1,000 angstroms .

?

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-245588

⑬ Int.Cl.<sup>1</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)12月5日  
B 41 M 5/00 6771-2H  
D 21 H 1/10 7921-4L  
審査請求 未請求 発明の数 1 (全 6 頁)

⑮ 発明の名称 インクジェット記録媒体

⑯ 特願 昭59-103168  
⑰ 出願 昭59(1984)5月21日

⑱ 発明者 宮本 成彦 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

⑲ 出願人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

⑳ 代理人 本木 正也

明細書

1. 発明の名称

インクジェット記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上に、少なくとも一層のインク受理層を設けてなる記録媒体に於て、該インク受理層中に、半径40Å乃至1000Åの細孔を持つ多孔性アルミニナキセロゲルを含有することを特徴とするインクジェット記録媒体。

(2) 該多孔性アルミニナキセロゲルの半径40Å乃至1000Åの細孔の全容量が0.4ml/㎠以上である特許請求の範囲第一項記載のインクジェット記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

(A) 産業上の利用分野

本発明はインクを用いて記録する記録媒体に関するものであり、特に媒体上に記録された画像や文字の濃度が高く、色調が鮮明で、かつインクの吸収能力が優れた、多色記録に適したインクジ

エット用記録媒体に関するものである。

(B) 従来技術及びその問題点

インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙などの記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行うものであるが、高速、低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい、更に現像、定着が不要等の特徴があり、漢字を含め各種図形及びカラー画像等の記録装置として、種々の用途に於いて急速に普及している。更に、多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷や、カラー写真方式による印画に比較して遜色のない記録を得ることも可能であり、作成部数が少なくて済む用途に於いては、写真技術によるよりも安価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

このインクジェット記録方式で使用される記録媒体としては、通常の印刷や録記に使われる上質紙やコーティド紙を使うべく装置やインク組成の面から努力がなされて来た。しかし、装置の高速

化、高精細化あるいはフルカラー化などインクジェット記録装置の性能の向上や用途の拡大に伴ない、記録媒体に対しても、より高度な特性が要求されるようになった。すなわち、当該記録媒体としては、インクドットの濃度が高く、色調が明るく彩やかであること、インクの吸収が早くインクドットが重なった場合に於いてもインクが流れ出したり溢れたりしないこと、インクドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、かつ周辺が滑らかでぼやけないこと。更に記録画像が紫外線や空気中の酸素又は水に曝された場合の染料の抵抗性を低下させず、好ましくは増強させること等が要求される。

これらの問題を解決するために、従来からいくつかの提案がなされて来た。例えば特開昭52-53012号には、低サイズの原紙に表面加工用の塗料を湿潤させてなるインクジェット記録用紙が、また、特開昭53-49113号には、尿素-ホルマリン樹脂粉末を内添したシートに水溶性高分子を含浸させたインクジェット記録用紙が開

示されている。これらの一般紙タイプのインクジェット記録用紙は、インクの吸収は速やかであるが、ドットの周辺がぼやけ易く、ドット濃度も低いと言う欠点がある。

また、特開昭55-5830号には、支持体表面にインク吸収性の塗層を設けたインクジェット記録用紙が開示され、また、特開昭55-51583号では被覆層中の顔料として非脂質シリカ粉末を使った例が、更に特開昭55-11829号ではインク吸収速度の異なる2層構造を使った塗抹紙の例が開示されている。これらのコートド紙タイプのインクジェット記録用紙は、ドット径やドットの形状、ドット濃度や色調の再現性と言った点では一般紙タイプのインクジェット用紙より改良されているが、これらの記録媒体に適用されるインクは水溶性染料を使った水性インクが多く、記録媒体上に形成された画像に水等がかかる場合、染料が再び溶解して滲み出したりして記録物の価値を著しく減少させる問題点がある。

そこで、この欠点を改良するために、例えば特

開昭55-53591号には金属の水溶性塩を記録面に付与する例が、また特開昭56-84992号にはポリカチオン高分子電解質を表面に含有する記録媒体の例が、また、特開昭55-150396号にはインクジェット記録後、該インク中の染料とレーキを形成する耐水化剤を付与する方法が、そして更に、特開昭56-58869号には水溶性高分子を塗布した記録シートにインクジェット記録後、該水溶性高分子を不溶化することによって、耐水化する方法が、それぞれ開示されている。

ところが、これらの耐水化法は耐水化の効果が弱かつたり、耐水化剤が染料と何らかの反応を起し染料の保存性を低下させたりして、充分な耐水性と耐光性を両立させることはなかなか困難であった。

### (C) 発明の目的

ここに本発明者は、水性インク画像の耐水性及び耐光性を改善し、前述したような高速、高精細なインクジェット画像の得られる記録媒体を得

るために、種々検討した結果、上記目的を達することに成功し本発明をなすに至った。

#### (D) 発明の構成及び作用

即ち、本発明者は、インクジェット用水性インクを記録媒体に噴射して記録画像を得るインクジェット記録方法について、該記録媒体が少なくとも一層のインク受理層を持ち、該インク受理層中に半径40Å乃至1000Åの細孔を持つ多孔性アルミナキセロゲルを含有することによって、吸収性、解像性、色彩性に優れ、水溶性染料の耐水性及び耐光性にも優れ、高濃度、高精細な多色画像形成に適した能力を持つ記録媒体が出来るを見い出したものである。

本発明により、前記多孔性アルミナキセロゲルを含有せしめたインクジェット記録媒体がなぜ吸収性、解像性、色彩性に優れかつ、水溶性染料の耐水性及び耐光性も改善出来るのかは定かではない。ただ、インクジェット用インクにはアニオン性解離基を有する直接染料または酸性染料を水や多価アルコール等に溶解した水性インクが多く使

用され、該インク中のビヒクルが、多孔質空隙に吸収されアニオン性染料は該多孔質アルミナキセロゲルのアルミニウム金属イオンとの間の吸引力によって、表面に吸着されることは推測される。

本発明で使用する多孔性アルミナキセロゲルは、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム及びその類似物のようなアルミニウム塩か、アルミニン酸のナトリウムもしくはカリ塩のようなアルミニン酸アルカリ金属塩あるいはその両者の水溶性アルミニウム化合物の水溶液から中和あるいはイオン交換樹脂を用いてイオン交換して得られたゲル、これをヒドロゲルと云うが、を通常は洗浄して塩類を除去し、次に乾燥を行つて、キセロゲルにすることによって得られたものを云う。乾燥にスプレー乾燥等を使うことにより塗工液に配合するに好適な粉末状にすることが出来る。またブロック状で乾燥した後で粉碎、分級を行うことで粉末状にすることも可能である。この様にして乾燥後得られるアルミナキセロゲルは、遊離水分の全部とまではいかなくとも、そのほとんどが

除去されており、また結合水分も通常は幾分か除去され、構造の大部分が不可逆的にセフトされて、多孔質の固体となる。この場合、多孔質の細孔構造が吸収能力及び色彩性に関与する重要な因子であり、比表面積、細孔半径、細孔形状及び細孔容積を包含する。比表面積は、大きい程吸収能力は増大する。細孔半径はビヒクルの浸透する通路を与える、その細孔半径は大きい程、浸透は容易になるが、あまり大きくなりすぎると、比表面積が低下し、又、光の散乱を起し易い波長領域と重なつてくるため、色材の隠蔽力が増し、色彩性の低下をまねくため好ましくない。従つて、細孔半径はこれらのことと考慮して適切範囲に調節することが重要である。また細孔の形状については、迷宮状の小さい均一で直線状のものの方がよく、入口が狭いインクボトル形、途中がくびれているひょうたん形、曲りくねっている形などは、ビヒクルの吸収速度の観点から好ましくない。細孔容積は、ビヒクルの吸収能力つまり容積を決定するので、大きい方が良いがあまりに大きい場合はキセロゲ

ルの強度を低下させることがある。

従つて本発明で使用するアルミナキセロゲルの細孔構造の制御は、前記の無機化合物の中和や加水分解によって生成した結晶粒子を成長させることによって行なわれる。結晶粒子を成長させてゲル状態にする一般的方法は、熟成、水熱処理、成長原料の添加などである。この際ヒドロゲルの成長を制御すると共に生成したゲル状物質の乾燥過程における水の表面張力によるゲル状物質のゲル構造の収縮を制御することにより細孔半径を  $40\text{ \AA}$   $\sim 1000\text{ \AA}$  にすることが可能である。

このような方法としては、液厚ヒドロゲルに剪断力を加える方法(特開昭 49-31597)や、ヒドロゲルにポリエチレングリコール等の水溶性高分子化合物を加える方法(特開昭 52-104498、特開昭 52-50637、特開昭 54-104493)及びヒドロゲル中の水の一部をアルコールなどで置換する方法(特開昭 50-123588、特開昭 51-4093)等、更に水と非水和性であつて、水との共沸混合物を形成する

溶媒例えばベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチルなどで結晶粒子の表面水酸基と強く結合している水を置換して、脱水過程に於けるゲル構造の収縮を防ぐ方法(特公昭 49-8800)もある。

水の表面張力の影響を除去する方法として、細孔内の水を凍結し、真空乾燥による方法(特公昭 49-10596)もあり、又、特別な結合剤で固める方法(特開昭 51-55791)等もある。更に種子ヒドロゲルの PH をヒドロゲル溶解領域とヒドロゲル沈殿領域との間を交互に変動させると共に、PH 变動に際して、ヒドロゲル形成物質を添加することで細孔構造を制御する方法(特開昭 56-120508)もある。この様にして製造して、細孔半径  $40\text{ \AA}$   $\sim 1000\text{ \AA}$  に制御した多孔質アルミナキセロゲルの微粉末をインク受理層構成材料として使用する。

本発明で云う細孔半径とは、  
MERCURY PRESSURE POROSIMETER  
MOD 220 (Carlo Erba社製)を用い、いわゆ

る水銀圧入法により求めた空隙量分布曲線（浦野・表面”13(10)、P558(1975)、小野木、山内、村上、今村、紙ハ技協誌、28、99(1974)）から空孔分布（微分曲線）を計算して細孔半径のピークを求めることが出来る。

水銀圧入法による細孔半径の計算は細孔の断面を円形と仮定して導かれた下記の式(1)を使って行なつた。

$$Pr = 2a \cos \theta \quad \dots \dots (1)$$

ここで  $r$  は細孔半径、  $a$  は水銀の表面張力、  $\theta$  は接触角及び  $P$  は水銀に加えられた圧力である。水銀の表面張力は  $48.2.536 \text{ dyn/cm}$  、接触角は  $141^\circ$  とし、絶対水銀圧力を  $1 \sim 2000 \text{ kp/cm}^2$  まで変化させて測定した。また同様にして単位試料当たりの累積細孔容積を測定し、細孔半径  $40 \text{ \AA} \sim 1000 \text{ \AA}$  間の細孔の全容積を求めた。

前記アルミナキセロゲルのインク受理層中の含有量は  $1 \text{ g/m}^2 \sim 50 \text{ g/m}^2$  、好ましくは  $3 \text{ g/m}^2 \sim 30 \text{ g/m}^2$  であり、あまり少ないと水溶性染料の耐水化の効果が弱い。

本発明で云うインク受理層とは前記アルミナキセロゲル及び必要ならその他の空隙構成材料及び接着剤とから適當な支持体の上に構成されたインク吸收能力を持つ層状の形成層を指す。

空隙構成材料としては、例えば炭酸カルシウム、カオリン（白土）、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、非晶質シリカ、及びプラスチックビグメント、尿素樹脂顔料等の無機系、有機系の顔料及びこれらを併用することも可能である。

これらの顔料を支持体上に塗布してインク受理層を形成するには、前述のコロイダルシリカ及び必要なら空隙構成材料を支持体に接着させるための接着剤が必要である。接着剤としては、例えば、酸化銀粉、エーテル化銀粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆タン白、ポリビニルアルコール及びその誘導体、無水マレ

イン酸樹脂、通常のステレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、或はこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス、メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化合成樹脂系等の水性接着剤、及びポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエスチル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の合成樹脂系接着剤が、単独あるいは複合して用いられる。これらの接着剤は顔料  $100$  部に対して  $2$  部  $\sim 100$  部、好ましくは  $5$  部  $\sim 30$  部が用いられるが顔料の結着に充分な量であればその比率は特に限定されるものではない。しかし、 $100$  部以上の接着剤を用いると接着剤の造膜により、空隙構造を破らし、あるいは空隙を極端に小さくして

しまうため、好ましくない。

更に必要ならば顔料分散剤、増粘剤、流動性変性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、螢光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイオ剤、等を適宜配合することも出来る。

支持体としては、紙または熱可塑性樹脂フィルムの如きシート状物質が用いられる。紙の場合はサイズ剤無添加あるいは適度なサイシングを施した紙で、顔料は含まれても、また含まれなくてもよい。

また、熱可塑性フィルムの場合はポリエスチル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネート等の透明フィルムや、白色顔料の充填あるいは微細な発泡による白色不透明なフィルムが使用される。充填される白色顔料としては、例えば酸化チタン、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、タルク、酸化亜鉛等の多くのものが使用される。

また紙の表面にこれらの樹脂フィルムを貼り合せたり溶融樹脂によって加工したいわゆるラミネート紙等も使用可能である。これらの樹脂表面とインク受理層の接着を改善するための下引層やコロナ放電加工等が施されていてもよい。

これらの支持体上に設けるインク受理層を顔料塗液等を塗抹して形成する場合には、塗工機として一般に用いられているブレードコーナー、エアナイフコーナー、ロールコーナー、ブラッシュコーナー、カーテンコーナー、バーコーナー、グラビアコーナー、スプレー装置等が通常用いられる。更に支持体が紙の場合には抄紙機上のサイズプレス、ゲートロール、スプレー等を適用することも可能である。支持体上にインク受理層を設けただけのシートは、そのままでも本発明による記録用シートとして使用出来るが、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダーなどで加熱及び/又は加圧下ロールニップ間を通して表面の平滑性を与えることも可能である。この場合、スーパーカレンダー加工による過度な加工は、せっかく形成し

た粒子間の空隙によるインク吸収性を低下させることになるので加工度は制限されることがある。

実施例中の諸物性値の測定は下記の要領で行なつた。先ずシャープ製インクジェットプリンター(10-700)を使用してシアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)、ブラック(Bl)の各インクでベタ印写して得た画像について、流水に5分間浸漬し、浸漬前後の画像濃度をマクベスデンントメーターRD514で測定し、浸漬後濃度を浸漬前濃度で除した百分率を耐水性の尺度とした。また同様にして得たベタ画像を、キセノンフェードメーター(スガ試験機社製、FAL-25X-HCL型)で40℃、60%、照度63W/m<sup>2</sup>で40時間照射し、照射前後の色濃度をマクベスデンントメーターRD514で測定し、照射前後の濃度の百分率を耐光性の尺度とした。耐光性、耐水性とも数値が高い程良好である。ドット径とは同じインクジェットプリンターの黒色インク部の單一ドットの面積を網点面積計にて測定し、真円と仮定した面積に直してその直径として算出した値を

用いた。またインク吸収速度は同じカラーイメージプリンターを用いて赤印字部(マゼンタ+イエロー)をベタ印字直後(約1秒後)にペーパー押えロールに接触させ、汚れが出るか出ないかで判定した。更にインク吸収能力は同じインクジェットプリンターのベタ印字部境界の滲み出し程度によって判定した。

#### (四) 実施例

以下に本発明の実施例を挙げて説明するがこれらの一例に限定されるものではない。尚、実施例に於いて示す部及び%は重量部及び重量%を意味する。

各種アルミナキセロゲルを下記要領で作成した。硫酸アルミニウム水溶液(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として8.0%)100gを水7000gに希釈し、20Lの容器中で搅拌しながら加温して95℃にした。この溶液に、水酸化ナトリウム320gを水に溶解して1000gの溶液としたものを加え、PH11とした後、搅拌しながら所定時間熟成して種子アルミナヒドロゲルスラリーを生成した。次にこのス

ラリーに硫酸アルミニウム水溶液(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として8.0%)400gを加えてPH4.5として所定時間保持した後、水酸化ナトリウム290g/L水溶液を393ml加えてPH11とし、また所定時間保持した。同様のPH変動操作を10回繰返し行うと共に、それぞれ繰返し操作後のスラリーを抜出し、スプレードライヤーにて入口温度180℃で乾燥し、平均二次粒子径5μmの微粉末状キセロゲルを得た。熟成保持時間を適当に変えPH変動操作の繰返し操作数を適当にとることにより、乾燥後のキセロゲルの細孔半径を水銀圧入法で測定してそれぞれのピークが40Å、200Å、400Å、1000Å及び2000Åにあるものを作成した。それぞれの40Å～1000Åに於ける累積細孔容積は、1.20ml/g、0.98ml/g、0.81ml/g、0.55ml/g、0.35ml/gであった。

#### 実施例1～4

前記の如く作成したアルミナキセロゲルの内、細孔半径40Å、200Å、400Å、1000Åを持つものを各々100部、接着剤としてポリビ

ニルアルコールを各々に10部宛添加し濃度18

%の水性塗料スラリーを作成した。

この4種のスラリーを坪量78g/m<sup>2</sup>のコート原紙にエアナイフコーティングにて各々乾燥固型分で20g/m<sup>2</sup>になるように塗布乾燥して、スパークレンダーを通して表面を平滑にして実施例1~4の記録用紙とした。これらの記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表1に示す。

#### 比較例1

前記アルミナキセロゲルの内細孔半径2000Åのものを用いて実施例1~4と全く同様にして作成したものと比較例1の記録用紙とした。この記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表1に示す。

表 1

記録用紙	色濃度OD		耐水性		耐光性		ドット径 μm	インク 吸収 速度	インク 吸収 能 力
	M	B <sub>L</sub>	○	B <sub>L</sub>	Y	B <sub>L</sub>			
実施例 1	1.11	1.08	99	100	97	89	180	○	○
1. 2	1.08	1.05	98	100	95	90	183	○	○
1. 3	1.07	1.03	99	100	96	92	188	○	○
1. 4	1.01	1.03	100	100	98	89	195	○	○
比較例 1	0.83	0.76	99	100	97	90	201	○	△

#### (E) 発明の効果

表1の結果が示すように、細孔半径40Å~1000Åの多孔性アルミナキセロゲルを使用した実施例1~4は、色濃度及びインク吸収能力の点で比較例に優り、同時に耐水性、耐光性にも優れていることが認められる。

### 手 続 補 正 書 (自発)

昭和59年6月19日

特許庁長官 若杉和夫 様

#### 1. 事件の表示

昭和59年 特許 願第103168号

#### 2. 発明の名称

インクジェット記録媒体

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許 出願人

住 所 東京都千代田区九の内三丁目4番2号

名 称 (598) 三菱製紙株式会社

#### 4. 代理人

居 所 〒100 東京都千代田区九の内三丁目4番2号

三菱製紙株式会社内

電話 (213) 3641

氏 名

本木正也



#### 5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

#### 6. 補正により増加する発明の数

#### 7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

59.6.20

出願第103168  
日内野

#### 8. 補正の内容

(1) 12頁、14~15行

「前述のコロイダルシリカ及び必要方」  
を、削除する。